

EP 99/04061

09/720278

REC'D	20 JUL 1999
WIPO	PCT

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)



## Bescheinigung

Die Bayer Aktiengesellschaft in Leverkusen/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Flammwidrige Polycarbonat/ABS-Formmassen"

am 26. Juni 1998 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole C 08 L, C 08 K und C 08 J der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 8. April 1999

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Aktenzeichen: 198 28 538.8

Brand

**Flammwidrige Polycarbonat/ABS-Formmassen**

Die vorliegende Erfindung betrifft thermoplastische Polycarbonat-Formmassen, die  
5 Phosphazene und spezielle, mittels Redox-Initiatorsystemen hergestellte Pfropfpoly-  
merisate enthalten und sich durch wesentlich verbesserte mechanische Eigenschaften  
auszeichnen.

10 In DE-A-196 16 968 werden polymerisierbare Phosphazenderivate, Verfahren zu  
deren Herstellung und deren Verwendung als aushärtbare Bindemittel für Lacke,  
Beschichtungen, Füllmittel, Spachtelmassen, Klebstoffe, Formteile oder Folien be-  
schrieben.

15 In WO 97/40 092 werden flammgeschützte Formmassen aus thermoplastischen Poly-  
meren und unsubstituierten Phosphazenen vom Typ  $PN_{n-x}H_{1-4}$  beschrieben.

EP-A-728 811 beschreibt eine thermoplastische Mischung bestehend aus aromati-  
20 schem Polycarbonat, Pfropfcopolymer, Copolymer und Phosphazenen, welche gute  
Flammschutzeigenschaften, Schlagzähigkeit und Wärmeformbeständigkeit aufweisen.

Eine Kombination aus Phosphazenen und den speziellen Pfropfpolymerisaten wird  
weder in WO 97/40 092 noch in EP-A-728 811 beschrieben.

25 In EP-A-315 868 (= US-A-4.937.285) werden Formmassen aus thermoplastischen  
Polycarbonaten beschrieben, die Redoxpfropfpolymerisate enthalten. Der Zusatz von  
Phosphazenen wird nicht erwähnt.

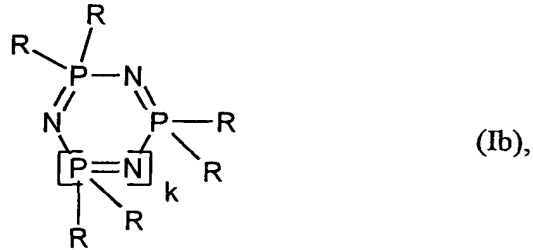
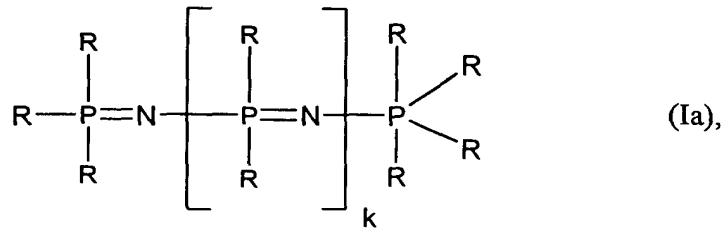
Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von flammwidrigen Poly-  
30 carbonat/ABS-Formmassen mit sehr guten mechanischen Eigenschaften wie Kerb-  
schlagzähigkeit, Spannungsrißbeständigkeit, Flammfestigkeit und Bindenahtfestigkeit.  
Dieses Eigenschaftsspektrum wird besonders bei Anwendungen im Bereich Daten-

technik, wie beispielsweise für dünnwandige Gehäuse von Monitoren, Druckern u.a. gefordert.

5 Es wurde nun gefunden, daß PC/ABS-Formmassen, die Phosphazene und ein mittels eines Redox-Initiatorsystems hergestelltes Pfropfpolymerisat enthalten, die gewünschten Eigenschaften aufweisen.

Gegenstand der Erfindung sind daher thermoplastische Formmassen enthaltend

- 10 A) 40 bis 99, vorzugsweise 60 bis 98,5 Gew.-Teile aromatisches Polycarbonat und/oder Polyestercarbonat
- B) 0,5 bis 60, vorzugsweise 1 bis 40, insbesondere 2 bis 25 Gew.-Teile Pfropfpolymerisat, dadurch gekennzeichnet, daß die Pfropfpolymerisate B) aus
- 15 B.1) 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer Vinylmonomeren und
- B.2) 95 bis 5, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.% eines oder mehrerer teilchenförmigen Dienkautschuke mit einer Glasumwandlungstemperatur  $<10^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise  $<0^{\circ}\text{C}$ , besonders bevorzugt  $<-20^{\circ}\text{C}$ , die durch Emulsionspolymerisation hergestellt sind, wobei zur Pfropfpolymerisation ein Initiatorsystem aus einem organischen Hydroperoxid und Ascorbinsäure verwendet wird,
- 20 C) 0 bis 45, vorzugsweise 0 bis 30, besonders bevorzugt 2 bis 25 Gew.-Teile mindestens eines thermoplastischen Polymers ausgewählt aus der Gruppe der thermoplastischen Vinyl(co)polymerisate und Polyalkylenterephthalate,
- 25 D) 0,1 bis 50, vorzugsweise 2 bis 35, insbesondere 5 bis 25 Gew.-Teile mindestens einer Komponente, ausgewählt aus der Gruppe der Phosphazene der Formeln
- 30



worin

5

R jeweils gleich oder verschieden ist und für Amino, jeweils gegebenenfalls halogeniertes, vorzugsweise mit Fluor halogeniertes C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl, oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkoxy, jeweils gegebenenfalls durch Alkyl, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, und/oder Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom, substituiertes C<sub>5</sub>- bis C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>20</sub>-Aryl, vorzugsweise Phenyl oder Naphthyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>20</sub>-Aryloxy, vorzugsweise Phenoxy, Naphthyloxy, oder C<sub>7</sub>- bis C<sub>12</sub>-Aralkyl, vorzugsweise Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, steht,

10

15

k für 0 oder eine Zahl von 1 bis 15, vorzugsweise für eine Zahl von 1 bis 10 steht,

E) 0 bis 5 Gew.-Teile, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-Teile fluoriertes Polyolefin.

20

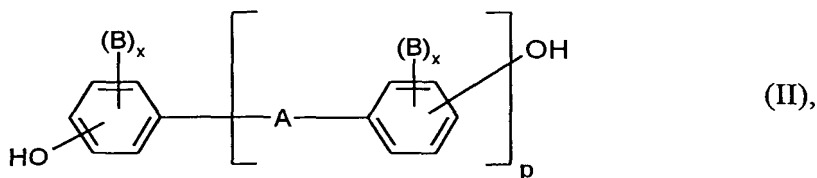
**Komponente A**

Erfindungsgemäß geeignete aromatische Polycarbonate und/oder aromatische Polyester-carbonate gemäß Komponente A sind literaturbekannt oder nach literaturbekann-  
 5 ten Verfahren herstellbar (zur Herstellung aromatischer Polycarbonatate siehe bei-  
 spielsweise Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience  
 Publishers, 1964 sowie die DE-AS 1 495 626, DE-OS 2 232 877, DE-OS 2 703 376,  
 DE-OS 2 714 544, DE-OS 3 000 610, DE-OS 3 832 396; zur Herstellung aromati-  
 scher Polyester-carbonate z. B. DE-OS 3 077 934).

10

Die Herstellung aromatischer Polycarbonate erfolgt z.B. durch Umsetzung von  
 Diphenolen mit Kohlensäurehalogeniden, vorzugsweise Phosgen und/oder mit aro-  
 matischen Dicarbonsäuredihalogeniden, vorzugsweise Benzoldicarbonsäuredihalo-  
 geniden, nach dem Phasengrenzflächenverfahren, gegebenenfalls unter Verwendung  
 15 von Kettenabbrechern, beispielsweise Monophenolen und gegebenenfalls unter Ver-  
 wendung von trifunktionellen oder mehr als trifunktionellen Verzweigern, beispie-  
 lweise Triphenolen oder Tetraphenolen.

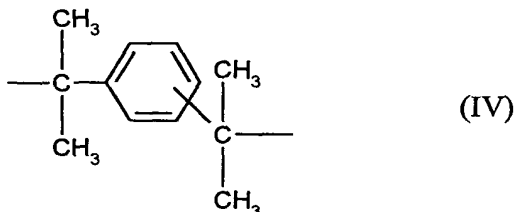
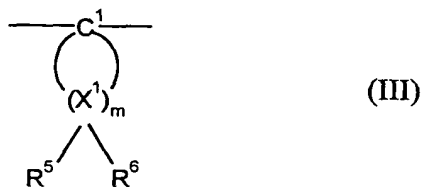
Diphenole zur Herstellung der aromatischen Polycarbonate und/oder aromatischen  
 20 Polyester-carbonate sind vorzugsweise solche der Formel (II)



wobei

25 A eine Einfachbindung, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylen, C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyliden, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyliden,  
 -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Arylen, an das weitere aromatische gege-  
 benenfalls Heteroatome enthaltende Ringe kondensiert sein können,

oder ein Rest der Formel (III) oder (IV)



- 5      B      jeweils C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, vorzugsweise Methyl, Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom
- x      jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,
- 10     p      1 oder 0 sind, und
- R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> für jedes X<sup>1</sup> individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,
- 15     X<sup>1</sup>      Kohlenstoff und
- m      eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5 bedeuten, mit der Maßgabe, daß an mindestens einen Atom X<sup>1</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> gleichzeitig Alkyl sind.
- 20     Bevorzugte Diphenole sind Hydrochinon, Resorcin, Dihydroxydiphenole, Bis-(hydroxyphenyl)-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-alkane, Bis-(hydroxyphenyl)-C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-cycloalkane, Bis-(hydroxyphenyl)-ether, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide, Bis-(hydroxyphenyl)-ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone und α,α-Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropyl-benzole sowie deren kernbromierte und/oder kernchlorierte Derivate.

Besonders bevorzugte Diphenole sind 4,4'-Dihydroxydiphenyl, Bisphenol-A, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3.3.5-trimethylcyclohexan, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid, 4,4'-Dihydroxydiphenyl-sulfon sowie deren di- und tetrabromierten oder chlorierten Derivate wie beispielsweise 2,2-Bis(3-Chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan oder 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

Insbesondere bevorzugt ist 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol-A).

Es können die Diphenole einzeln oder als beliebige Mischungen eingesetzt werden.

Die Diphenole sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren erhältlich.

Für die Herstellung der thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate sind geeignete Kettenabbrecher beispielsweise Phenol, p-Chlorphenol, p-tert.-Butylphenol oder 2,4,6-Tribromphenol, aber auch langkettige Alkylphenole, wie 4-(1,3-Tetramethylbutyl)-phenol gemäß DE-OS 2 842 005 oder Monoalkylphenol bzw. Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten, wie 3,5-di-tert.-Butylphenol, p-iso-Octylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol und 2-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol. Die Menge an einzusetzenden Kettenabbrechern beträgt im allgemeinen zwischen 0,5 Mol-%, und 10 Mol-%, bezogen auf die Molsumme der jeweils eingesetzten Diphenole.

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate haben mittlere Gewichtsmittelmolekulargewichte ( $M_w$ , gemessen z. B. durch Ultrazentrifuge oder Streulichtmessung) von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise 20 000 bis 80 000.

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 Mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an dreifunktionellen oder mehr als

dreifunktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen mit drei und mehr phenolischen Gruppen.

5 Geeignet sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate. Zur Herstellung erfindungsgemäßer Copolycarbonate gemäß Komponente A können auch 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 25 Gew.% (bezogen auf die Gesamtmenge an einzusetzenden Diphenolen) Polydiorganosiloxane mit Hydroxy-aryloxy-Endgruppen eingesetzt werden. Diese sind bekannt (s. beispielsweise US-Patent 3 419 634) bzw. nach literaturbekannten Verfahren herstellbar. Die Herstellung Polydiorganosiloxan-  
10 haltiger Copolycarbonate wird z. B. in DE-OS 3 334 782 beschrieben.

Bevorzugte Polycarbonate sind neben den Bisphenol-A-Homopolycarbonaten die Copolycarbonate von Bisphenol-A mit bis zu 15 Mol-%, bezogen auf die Molsummen an Diphenolen, anderen als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt genannten Diphe-  
15 nolen, insbesondere 2,2-Bis(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

Aromatische Dicarbonsäuredihalogenide zur Herstellung von aromatischen Polyester-  
carbonate sind vorzugsweise die Disäuredichloride der Isophthalsäure, Terephthal-  
säure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure und der Naphthalin-2,6-dicarbonsäure.

20

Besonders bevorzugt sind Gemische der Disäuredichloride der Isophthalsäure und der Terephthalsäure im Verhältnis zwischen 1:20 und 20:1.

Bei der Herstellung von Polyestercarbonaten wird zusätzlich ein Kohlensäurehaloge-  
25 nid, vorzugsweise Phosgen als bifunktionelles Säurederivat mitverwendet.

Als Kettenabbrecher für die Herstellung der aromatischen Polyestercarbonate kommen außer den bereits genannten Monophenolen noch deren Chlorkohlensäureester sowie die Säurechloride von aromatischen Monocarbonsäuren, die gegebenenfalls  
30 durch C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylgruppen oder durch Halogenatome substituiert sein können, sowie aliphatische C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>-Monocarbonsäurechloride in Betracht.



Die Menge an Kettenabbrechern beträgt jeweils 0,1 bis 10 Mol-%, bezogen im Falle der phenolischen Kettenabbrecher auf Mole Diphenole und Falle von Monocarbonsäurechlorid-Kettenabbrecher auf Mole Dicarbonsäuredichloride.

- 5 Die aromatischen Polyestercarbonate können auch aromatische Hydroxycarbonsäuren eingebaut enthalten.

Die aromatischen Polyestercarbonate können sowohl linear als auch in bekannter Weise verzweigt sein (siehe dazu ebenfalls DE-OS 2 940 024 und DE-OS 3 007 934).

10

- Als Verzweigungsmittel können beispielsweise 3- oder mehrfunktionelle Carbonsäurechloride, wie Trimesinsäuretrichlorid, Cyanursäuretrichlorid, 3,3',4,4'-Benzophenon-tetracarbonsäuretrichlorid, 1,4,5,8-Naphtalintetracarbonsäuretrichlorid oder Pyromellithsäuretrichlorid, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol-% (bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäuredichloride) oder 3- oder mehrfunktionelle Phenole, wie Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hepten-2,4,4-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan, 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol, 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan, Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan, 2,2-Bis[4,4-bis(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl]-propan, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol, Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan, 2,6-Bis(2-hydroxy-5-methyl-benzyl)-4-methyl-phenol, 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan, Tetra-(4-[4-hydroxyphenyl-isopropyl]-phenoxy)-methan, 1,4-Bis[4,4'-dihydroxytri-phenyl)-methyl]-benzol, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol-% bezogen auf eingesetzte Diphenole verwendet werden. Phenolische Verzweigungsmittel können mit den Diphenolen vorgelegt, Säurechlorid-Verzweigungsmittel können zusammen mit den Säuredichloriden eingetragen werden.
- 15
- 20
- 25

- In den thermoplastischen, aromatischen Polyestercarbonaten kann der Anteil an Carbonatstruktureinheiten beliebig variieren. Vorzugsweise beträgt der Anteil an Carbonatgruppen bis zu 100 Mol-%, insbesondere bis zu 80 Mol-%, besonders bevorzugt bis zu 50 Mol-%, bezogen auf die Summe an Estergruppen und Carbonatgruppen. Sowohl der Ester- als auch der Carbonatanteil der aromatischen Polyestercarbonate kann in Form von Blöcken oder statistisch verteilt im Polykondensat vorliegen.
- 30

Die relative Lösungsviskosität ( $\eta_{rel}$ ) der aromatischen Polycarbonate und Polyester-carbonate liegt im Bereich 1,18 bis 1,4, vorzugsweise 1,22 bis 1,3 (gemessen an Lösungen von 0,5 g Polyestercarbonat in 100 ml Methylenchlorid-Lösung bei 25°C).

5

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate und Polyestercarbonate können allein oder im beliebigen Gemisch untereinander eingesetzt werden.

### **Komponente B**

10

Die Komponente B umfaßt ein oder mehrere Pfropfpolymerisate von

B.1 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-%, wenigstens eines Vinylmonomeren auf

15

B.2 95 bis 5, vorzugsweise 70 bis 20 Gew.-% einer oder mehrerer teilchenförmiger Dienkautschuke mit Glasübergangstemperaturen  $< 10^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise  $< 0^{\circ}\text{C}$ , besonders bevorzugt  $< -20^{\circ}\text{C}$ ,

20

die durch Emulsionspolymerisation mittels eines Initiatorsystems aus organischem Hydroperoxid und Ascorbinsäure hergestellt werden.

Die Pfropfgrundlage B.2 hat im allgemeinen eine mittlere Teilchengröße ( $d_{50}$ -Wert) von 0,05 bis 5  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 0,10 bis 0,6  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt 0,20 bis 0,40  $\mu\text{m}$ .

25

Monomere B.1 sind vorzugsweise Gemische aus

30

B.1.1 50 bis 99 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten (wie beispielsweise Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder Methacrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylester (wie z.B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat) und

5 B.1.2 1 bis 50 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile wie Acrylnitril und Methacrylnitril) und/oder (Meth)Acrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylester (wie z.B. Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat) und/oder Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid).

10 Bevorzugte Monomere B.1.1 sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol und Methylmethacrylat, bevorzugte Monomere B.1.2 sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid und Methylmethacrylat.

Besonders bevorzugte Monomere sind B.1.1 Styrol und B.1.2 Acrylnitril.

15 Bevorzugte Pfropfgrundlagen B.2 sind Dienkautschuke (z. B. auf Basis Butadien, Isopren etc.) oder Gemische von Dienkautschuken oder Copolymerisate von Dienkautschuken oder deren Gemischen mit weiteren copolymerisierbaren Monomeren (z.B. gemäß B.1.1 und B.1.2), mit der Maßgabe, daß die Glasübergangstemperatur der Komponente B.2 unterhalb  $<10^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise  $<0^{\circ}\text{C}$ , besonders bevorzugt  $<-10^{\circ}\text{C}$  liegt.

Besonders bevorzugt ist reiner Polybutadienkautschuk.

25 Besonders bevorzugt sind Pfroppolymerisate aus

- a) 40 bis 90 Gew.-% teilchenförmigen Dienkautschuks eines mittleren Teilchendurchmessers von 0,1 bis 0,6  $\mu\text{m}$  und
  - b) 60 bis 10 Gew.-% Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat oder Mischungen
- 30 daraus durch Emulsions-Pfropfpolymerisation,

die dadurch gekennzeichnet ist, daß man zur Pfropfpolymerisation ein Initiatorsystem aus einem organischen Hydroperoxid und Ascorbinsäure unter Erzielung einer Pfropf-  
ausbeute von >60 Gew.-%, vorzugsweise >75 Gew.-%, insbesondere >85 Gew.-%  
(bezogen auf eingesetzte Monomere B.1 bzw. b) verwendet.

5

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform führt man die Pfropfpolymerisation der  
Monomeren a) in wäßriger Emulsion in Gegenwart einer Emulsion des Kautschuk-  
polymerisates b) bei Temperaturen von 40 bis 70°C, insbesondere 50 bis 70°C, durch,  
unter Einsatz eines Initiatorsystems aus organischem Hydroperoxid (I) und Ascorbin-  
säure (II), wobei im allgemeinen 0,3 bis 1,5 Gew.-Teile (I) und 0,1 bis 1 Gewichtsteil  
(II), jeweils bezogen auf 100 Gew.-Teile Pfropfmonomere, eingesetzt werden und das  
Gewichtsverhältnis (I):(II) 0,3 bis 15, insbesondere 1 bis 10, vorzugsweise 3 bis 8, ist  
(vgl. DE-A-37 08 913 (= US-A-4.859.744) und EP-A-315 868 (= US-A-4.937.285)).

15

Die Kautschuke sind im allgemeinen partiell vernetzt und besitzen Gelgehalte von 10  
bis 90 Gew.-%, insbesondere von 40 bis 80 Gew.-%, und sind teilchenförmig mit  
mittleren Teilchengrößen ( $d_{50}$ -Werte) von 0,1 bis 0,6 µm, insbesondere 0,2 bis  
0,4 µm. Solche teilchenförmigen Kautschuke sind bekannt. Sie werden durch Emul-  
sionspolymerisation hergestellt und liegen meist als Latices vor.

20

Die Pfropfpolymerisate werden in wäßriger Emulsion durch Polymerisation der  
Monomeren auf einen in wäßriger Emulsion vorliegenden Kautschuk hergestellt  
werden. Dabei werden üblicherweise oberflächenaktive Hilfsmittel eingesetzt, Emul-  
gatoren oder Dispergatoren sowie gegebenenfalls Zusätze, um bestimmte pH-Werte  
und Elektrolytgehalte bei der Pfropfpolymerisation einzustellen. Unter Umständen  
kann man die Emulsions-Pfropfpolymerisation auch ohne Emulgatorzusatz durch-  
führen, insbesondere dann, wenn man mit geringen Monomermengen arbeitet,  
bezogen auf die Kautschukmenge, oder wenn die in der Kautschukemulsion (Latex)  
schon selbst vorliegenden Mengen an Emulgator bereits ausreichen, um die Pfropf-  
polymerisation der Monomeren im Emulsionszustand bei genügender Emulsions-  
stabilität zu gewährleisten.

30

Besonders geeignet sind anionische Emulgatoren, vorzugsweise Alkali-Salze von Fettsäuren, Harzsäuren, disproportionierten Harzsäuren, Alkylsulfonsäuren, Arylsulfonsäuren. Sie werden in Mengen bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 2,5 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren, eingesetzt.

5

Geeignete Hydroperoxide sind beispielsweise Cumolhydroperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Wasserstoffperoxid, vorzugsweise Cumolhydroperoxid und tert.-Butylhydroperoxid, also Hydroperoxide mit großen Halbwertszeiten.

10 Eine wäßrige Emulsion eines partiell vernetzten Dienkautschuks wird diskontinuierlich oder kontinuierlich in wäßriger Emulsion bepfropft; bei Polymerisationstemperaturen von 40 bis 70°C, insbesondere 50 bis 70°C, wird die Kautschukemulsion mit den Pfpfmonomeren sowie gegebenenfalls zusätzlichem Emulgator und Hydroperoxid sowie Ascorbinsäurelösungen versetzt. Dabei sind die Mengenverhältnisse, wie oben beschrieben, einzuhalten. In Ausnahmefällen können in die Polymerisation als weitere Komponente des Startersystems katalytisch geringe

15 Mengen Schwermetallkationen, insbesondere Fe, zugefügt werden, insbesondere dann, wenn Dienkautschukemulsionen verwendet werden müssen, die selbst schon größere Mengen Komplexierungsagenzien enthalten. Normalerweise wird in dem

20 Verfahren ohne Zusatz von Eisenionen gearbeitet; diese Methode ist bevorzugt und erlaubt technisch vorteilhaft die Gewinnung praktisch schwermetallfreier- bzw. -armer Pfpfpolymerisate, da sich bekanntermaßen derartige Metallspuren nachteilig auf anwendungstechnische Eigenschaften von Kunststoffen auswirken können. Das Verfahren arbeitet mit wäßrigen Lösungen von Ascorbinsäure und wäßrigen Lösungen

25 von Hydroperoxid; vorteilhaft ist es, nicht genügend wasserlösliche Hydroperoxide, wie Cumolhydroxid, in Form einer wäßrigen Emulsion in das Polymerisationssystem einzuspeisen. In solchen Emulsionen wird vorteilhaft der gleiche Emulgator eingesetzt wie in der Pfpfpolymerisation.

30 Das Hydroperoxid und die Ascorbinsäure können portionsweise oder kontinuierlich in die Pfpfpolymerisation eindosiert werden. In einer bevorzugten Variante wird das Hydroperoxid anteilmäßig mit dem zu bepfropfenden Kautschuk in den Reaktoren

vorgelegt; die Pffropfmonomeren sowie die restliche Ascorbinsäure, Hydroperoxid und gegebenenfalls Emulgator werden mit fortschreitender Polymerisation der Pffropfmonomeren separat in den Reaktor eingespeist.

5 Die Mengen Hydroperoxid und Ascorbinsäure sind kritisch. Bei Überdosierung von Hydroperoxid und/oder Ascorbinsäure wird die Pffropfpolymerisation beeinträchtigt. Die Pffropfausbeute geht zurück; das Molekulargewicht des gepffropften und des freien Harzes wird geringer; Unter- oder Überschreitung der Mengen an Hydroperoxid und Ascorbinsäure kann sich außerdem empfindlich auf Monomerumsatz und Emulsions-  
10 stabilität auswirken, so daß die technische Realisierung der Pffropfpolymerisation unmöglich wird. Um die Durchführung des Verfahrens, die Struktur der Pffropfpolymerisate und deren physikalische Eigenschaften zu optimieren, sind bei der Pffropfpolymerisation eine Temperatur von 40 bis 70°C und die oben angegebenen Hydroperoxid/Ascorbinsäuremengen unbedingt einzuhalten.

15 Bei der Pffropfpolymerisation bis zu Monomerumsätzen von größer 90 Gew.-%, insbesondere größer 98 Gew.-%, fallen lagerstabile Pffropfpolymeremulsionen mit Polymerisatgehalten von 25 bis 50 Gew.-% an; das Pffropfpolymerisat selbst läßt sich gut aus den Emulsionen durch gekannte Koagulations-Verfahren (z.B. mittels Säuren oder Salzen) isolieren. Will man die Pffropfpolymerisate mit thermoplastischen Harzen  
20 kombinieren, die selbst als Emulsion vorliegen, so kann man die Pffropfpolymerisatemulsion mit der Harzemulsion mischen und gemeinsam koagulieren.

Der Gelgehalt der Pffropfgrundlage B.2 wird bei 25°C in einem geeigneten Lösungsmittel bestimmt (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).  
25

Die mittlere Teilchengröße  $d_{50}$  ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugenmessung (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-1796) bestimmt werden.  
30

**Komponente C**

Die Komponente C umfaßt ein oder mehrere thermoplastische Vinyl (co)polymerisate C.1 und/oder Polyalkylenterephthalate C.2.

5

Geeignet sind als (Co)Polymerisate C.1 Polymerisate von mindestens einem Monomeren aus der Gruppe der Vinylaromaten, Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile), (Meth)Acrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylester, ungesättigte Carbonsäuren sowie Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren. Insbesondere geeignet sind (Co)Polymerisate aus

10

C.1.1 50 bis 99, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten wie beispielsweise Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder Methacrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylester wie z.B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), und

15

C.1.2 1 bis 50, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile) wie Acrylnitril und Methacrylnitril und/oder (Meth)Acrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylester (wie z.B. Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat) und/oder ungesättigte Carbonsäuren (wie Maleinsäure) und/oder Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid).

20

Die (Co)Polymerisate C.1 sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei.

25

Besonders bevorzugt ist das Copolymerisat aus C.1.1 Styrol und C.1.2 Acrylnitril.

Die (Co)Polymerisate gemäß C.1 sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massopolymerisation herstellen. Die (Co)Polymerisate gemäß Komponente C.1 besitzen vorzugsweise Molekulargewichte  $M_w$  (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation) zwischen 15 000 und 200 000.

30

Die Polyalkylenterephthalate der Komponente C.2 sind Reaktionsprodukte aus aromatischen Dicarbonsäuren oder ihren reaktionsfähigen Derivaten, wie Dimethylestern oder Anhydriden, und aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Diolen sowie Mischungen dieser Reaktionsprodukte.

Bevorzugte Polyalkylenterephthalate enthalten mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf die Dicarbonsäurekomponente Terephthalsäurereste und mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Mol.-%, bezogen auf die Diolkomponente Ethylenglykol- und/oder Butandiol-1,4-Reste.

Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Terephthalsäureresten bis zu 20 Mol.-%, vorzugsweise bis zu 10 Mol.-%, Reste anderer aromatischer oder cycloaliphatischer Dicarbonsäuren mit 8 bis 14 C-Atomen oder aliphatischer Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 C-Atomen enthalten, wie z.B. Reste von Phthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, 4,4'-Diphenyldicarbonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, Cyclohexan-diessigsäure.

Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Ethylenglykol- bzw. Butandiol-1,4-Resten bis zu 20 Mol.-%, vorzugsweise bis zu 10 Mol.-%, andere aliphatische Diole mit 3 bis 12 C-Atomen oder cycloaliphatische Diole mit 6 bis 21 C-Atomen enthalten, z.B. Reste von Propandiol-1,3, 2-Ethylpropandiol-1,3, Neopentylglykol, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Cyclohexan-dimethanol-1,4, 3-Ethylpentandiol-2,4, 2-Methylpentandiol-2,4, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3, 2-Ethylhexandiol-1,3, 2,2-Diethylpropandiol-1,3, Hexandiol-2,5, 1,4-Di-( $\beta$ -hydroxyethoxy)-benzol, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan, 2,4-Dihydroxy-1,1,3,3-tetramethyl-cyclobutan, 2,2-Bis-(4- $\beta$ -hydroxyethoxy-phenyl)-propan und 2,2-Bis-(4-hydroxypropoxyphenyl)-propan (DE-OS 2 407 674, 2 407 776, 2 715 932).

Die Polyalkylenterephthalate können durch Einbau relativ kleiner Mengen 3- oder 4-wertiger Alkohole oder 3- oder 4-basischer Carbonsäuren, z.B. gemäß DE-OS 1 900 270 und US-PS 3 692 744, verzweigt werden. Beispiele bevorzugter Verzwei-



gungsmittel sind Trimesinsäure, Trimellithsäure, Trimethylolethan und -propan und Pentaerythrit.

Besonders bevorzugt sind Polyalkylenterephthalate, die allein aus Terephthalsäure und deren reaktionsfähigen Derivaten (z.B. deren Dialkylestern) und Ethylenglykol und/oder Butandiol-1,4 hergestellt worden sind, und Mischungen dieser Polyalkylenterephthalate.

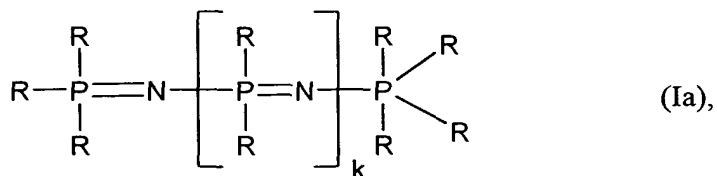
Mischungen von Polyalkylenterephthalaten enthalten 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-%, Polyethylenterephthalat und 50 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 99 Gew.-%, Polybutylenterephthalat.

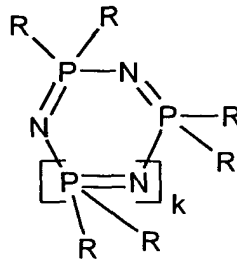
Die vorzugsweise verwendeten Polyalkylenterephthalate besitzen im allgemeinen eine Grenzviskosität von 0,4 bis 1,5 dl/g, vorzugsweise 0,5 bis 1,2 dl/g, gemessen in Phenol/o-Dichlorbenzol (1:1 Gewichtsteile) bei 25°C im Ubbelohde-Viskosimeter.

Die Polyalkylenterephthalate lassen sich nach bekannten Methoden herstellen (s. z.B. Kunststoff-Handbuch, Band VIII, S. 695 ff., Carl-Hanser-Verlag, München 1973).

## Komponente D

Phosphazene gemäß Komponente D, welche gemäß der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden, sind lineare Phosphazene gemäß Formel (Ia) und cyclische Phosphazene gemäß Formel (Ib)





(Ib),

wobei

R und k die oben angegebene Bedeutung haben.

5

Beispielhaft seien genannt:

Propoxyphosphazen, Phenoxyphosphazen, Methylphenoxyphosphazen, Aminophosphazen und Fluoralkylphosphazene.

10

Bevorzugt ist Phenoxyphosphazen.

Die Phosphazene können allein oder als Mischung eingesetzt werden. Der Rest R kann immer gleich sein oder 2 oder mehr Reste in den Formeln (Ia) und (Ib) können verschieden sein.

15

Die Phosphazene und deren Herstellung sind beispielsweise in EP-A-728 811, DE-A-1 961 668 und WO 97/40 092 beschrieben.

### Komponente E

20

Die fluorierten Polyolefine E sind hochmolekular und besitzen Glasübergangstemperaturen von über  $-30^{\circ}\text{C}$ , in der Regel von über  $100^{\circ}\text{C}$ , Fluorgehalte, vorzugsweise von 65 bis 76, insbesondere von 70 bis 76 Gew.-%, mittlere Teilchendurchmesser  $d_{50}$  von 0,05 bis 1 000, vorzugsweise 0,08 bis 20  $\mu\text{m}$ . Im allgemeinen haben die fluorierten Polyolefine E eine Dichte von 1,2 bis 2,3  $\text{g/cm}^3$ . Bevorzugte fluorierte Polyolefine E sind Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Tetrafluorethylen(Hexafluorpropylen- und Ethylen/Tetrafluorethylen-Copolymerisate. Die fluorierten Polyolefine sind be-

25

kannt (vgl. "Vinyl and Related Polymers" von Schildknecht, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, Seite 484-494; "Fluorpolymers" von Wall, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, Band 13, 1970, Seite 623-654; "Modern Plastics Encyclopedia", 1970-1971, Band 47, Nr. 10 A, Oktober 1970, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 134 und 774; "Modern Plastica Encyclopedia", 1975-1976, Oktober 1975, Band 52, Nr. 10 A, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 27, 28 und 472 und US-PS 3 671 487, 3 723 373 und 3 838 092).

Sie können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, so beispielsweise durch Polymerisation von Tetrafluorethylen in wäßrigem Medium mit einem freie Radikale bildenden Katalysator, beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxidisulfat bei Drucken von 7 bis 71 kg/cm<sup>2</sup> und bei Temperaturen von 0 bis 200°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 100°C. (Nähere Einzelheiten s. z.B. US-Patent 2 393 967). Je nach Einsatzform kann die Dichte dieser Materialien zwischen 1,2 und 2,3 g/cm<sup>3</sup>, die mittlere Teilchengröße zwischen 0,5 und 1 000 µm liegen.

Erfindungsgemäß bevorzugte fluoriierte Polyolefine E sind Tetrafluorethylenpolymerisate mit mittleren Teilchendurchmesser von 0,05 bis 20 µm, vorzugsweise 0,08 bis 10 µm, und eine Dichte von 1,2 bis 1,9 g/cm<sup>3</sup> und werden vorzugsweise in Form einer koagulierten Mischung von Emulsionen der Tetrafluorethylenpolymerisate E mit Emulsionen der Pffropfpolymerisate B eingesetzt.

Geeignete, in Pulverform einsetzbare fluoriierte Polyolefine E sind Tetrafluorethylenpolymerisate mit mittleren Teilchendurchmesser von 100 bis 1 000 µm und Dichten von 2,0 g/cm<sup>3</sup> bis 2,3 g/cm<sup>3</sup>.

Zur Herstellung einer koagulierten Mischung aus B und E wird zuerst eine wäßrige Emulsion (Latex) eines Pffropfpolymerisates B mit einer feinteiligen Emulsion eines Tetraethylenpolymerisates E vermischt; geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen besitzen üblicherweise Feststoffgehalte von 30 bis 70 Gew.-%, insbesondere von 50 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 30 bis 35 Gew.-%.

Die Mengenangabe bei der Beschreibung der Komponente B kann den Anteil des Ppropfpolymerisats für die koagulierte Mischung aus Ppropfpolymerisat und fluoriertem Polyolefinen einschließen.

5 In der Emulsionsmischung liegt das Gleichgewichtsverhältnis Ppropfpolymerisat B zum Tetrafluorethylenpolymerisat E bei 95:5 bis 60:40. Anschließend wird die Emulsionsmischung in bekannter Weise koaguliert, beispielsweise durch Sprühtrocknen, Gefriertrocknung oder Koagulation mittels Zusatz von anorganischen oder organischen Salzen, Säuren, Basen oder organischen, mit Wasser mischbaren Lösemitteln,  
10 wie Alkoholen, Ketonen, vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 150°C, insbesondere von 50 bis 100°C. Falls erforderlich, kann bei 50 bis 200°C, bevorzugt 70 bis 100°C, getrocknet werden.

Geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen sind handelsübliche Produkte  
15 und werden beispielsweise von der Firma DuPont als Teflon® 30 N angeboten.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können wenigstens eines der üblichen Additive, wie Gleit- und Entformungsmittel, Nukleiermittel, Anmtistatika, Stabilisatoren sowie Farbstoffe und Pigmente enthalten.

20 Die erfindungsgemäßen Formmassen können bis zu 35 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt-Formmasse, eines weiteren, gegebenenfalls synergistisch wirkenden Flamm-  
schutzmittels enthalten. Beispielfhaft werden als weitere Flammenschutzmittel organische Halogenverbindungen wie Decabrombisphenylether, Tetrabrombisphenol, anorganische  
25 Halogenverbindungen wie Ammoniumbromid, Stickstoffverbindungen, wie Melamin, Melaminformaldehyd-Harze, anorganische Hydroxidverbindungen wie Mg-, Al-Hydroxid, anorganische Verbindungen wie Antimonoxide, Bariummetaborat, Hydroxo-  
antimonat, Zirkonoxid, Zirkonhydroxid, Molybdenoxid, Ammoniummolybdat, Zinkborat, Ammoniumborat, Bariummetaborat und Zinnoxid sowie Siloxanverbindungen  
30 genannt.

Die erfindungsgemäßen Formmassen enthaltend die Komponenten A bis E und gegebenenfalls weiteren bekannten Zusätzen wie Stabilisatoren, Farbstoffen, Pigmenten, Gleit- und Entformungsmitteln, Nukleiermittel sowie Antistatika, werden hergestellt, indem man die jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei  
5    Temperatur von 200°C bis 300°C in üblichen Aggregaten wie Innenknetern, Extrudern und Doppelwellenschnecken schmelzcompoundiert und schmelzextrudiert, wobei die Komponente E vorzugsweise in Form der bereits erwähnten koagulierten Mischung eingesetzt wird.

10    Die Vermischung der einzelnen Bestandteile kann in bekannter Weise sowohl sukzessive als auch simultan erfolgen, und zwar sowohl bei etwa 20°C (Raumtemperatur) als auch bei höherer Temperatur.

15    Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen eignen sich aufgrund ihrer ausgezeichneten Flammfestigkeit und ihren sehr guten mechanischen Eigenschaften zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art, insbesondere solchen mit erhöhten Anforderungen an Bruchbeständigkeit.

20    Die Formmassen der vorliegenden Erfindung können zur Herstellung von Formkörpern jeder Art verwendet werden. Insbesondere können Formkörper durch Spritzguß hergestellt werden. Beispiele für herstellbare Formkörper sind: Gehäuseteile jeder Art, z.B. für Haushaltsgeräte wie Saftpresen, Kaffeemaschinen, Mixer, für Büromaschinen wie Monitore, Drucker, Kopierer, oder Abdeckplatten für den Bausektor und Teile für den Kfz-Sektor. Sie sind außerdem auf dem Gebiet der Elektrotechnik ein-  
25    setzbar, weil sie sehr gute elektrische Eigenschaften haben.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Formmassen beispielsweise zur Herstellung von folgenden Formkörpern bzw. Formteilen verwendet werden:

- 30    1.    Innenausbauteile für Schienenfahrzeuge (FR)  
2.    Radkappen  
3.    Gehäuse von Kleintransformatoren enthaltenden Elektrogeräten

4. Gehäuse für Geräte zur Informationsverbreitung und -Übermittlung
  5. Gehäuse und Verkleidung für medizinische Zwecke
  6. Massagegeräte und Gehäuse dafür
  7. Spielfahrzeuge für Kinder
  - 5 8. Flächige Wandelemente
  9. Gehäuse für Sicherheitseinrichtungen
  10. Heckspoiler
  11. Wärmeisolierte Transportbehältnisse
  12. Vorrichtung zur Haltung oder Versorgung von Kleintieren
  - 10 13. Formteile für Sanitär- und Badeausrüstungen
  14. Abdeckgitter für Lüfteröffnungen
  15. Formteile für Garten- und Gerätehäuser
  16. Gehäuse für Gartengeräte
- 15 Eine weitere Form der Verarbeitung ist die Herstellung von Formkörpern durch Tiefziehen aus vorher hergestellten Platten oder Folien.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Formmassen zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art, vorzugsweise der oben genannten, sowie die Formkörper aus den erfindungsgemäßen Formmassen.

20

**Beispiele**

**Komponente A**

- 5      Lineares Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,252, gemessen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Lösungsmittel bei 25°C und einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

**Komponente B**

10

Pfropfgrundlage:

- B.2    Emulsion eines partiell vernetzten, grobteiligen Polybutadiens mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,40  $\mu\text{m}$  ( $d_{50}$ -Wert), einem Gelgehalt von  
15      89 Gew.-%. Die Emulsion enthält 50 Gew.-% Polymerisatfeststoff.

Herstellung der Pfropfpolymerisate:

- Ba)    Pfropfpolymerisat aus 55 Gew.-% Dienkautschuk (B.2) und 45 Gew.-% SAN-Copolymer gemäß DE-A-37 08 913.  
20

Eine Mischung aus 200 Gew.-Teilen des Latex (B.2) und 149 Gew.-Teilen Wasser werden in einem Reaktor vorgelegt und auf 60 bis 62°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur werden folgende zwei Lösungen bzw. Emulsionen in  
25      nachfolgender Reihenfolge in den Reaktor eingegeben:

1.      0,0836 Gew.-Teile Cumolhydroperoxid  
         6,9600 Gew.-Teile Wasser  
         0,0600 Gew.-Teile Na-Salz von  $\text{C}_{14}$ - $\text{C}_{16}$ -Alkylsulfonsäuren  
30
2.      0,0557 Gew.-Teile Ascorbinsäure  
         6,9600 Gew.-Teile Wasser.

Danach werden nachstehende Zuläufe innerhalb von 4 Stunden bei einer Innentemperatur von 60 bis 62°C in den Reaktor unter Rühren eindosiert:

5            Z1)    39,05 Gew.-Teile Wasser  
                 4,00 Gew.-Teile Na-Salz der disproportionierten Abietinsäure  
                 3,10 Gew.-Teile 1n-Natronlauge  
                 0,62 Gew.-Teile Cumolhydroperoxid

10           Z2)    59 Gew.-Teile Styrol  
                 23 Gew.-Teile Acrylnitril

                 Z3)    39,800 Gew.-Teile Wasser  
                 0,105 Gew.-Teile Ascorbinsäure

15

Anschließend wird bei 60 bis 62°C 6 Stunden lang auspolymerisiert. Der Monomerumsatz ist größer als 97 Gew.-%.

20           Nach Stabilisierung mit 1,2 Gew.-Teilen phenolischem Antioxidanz, pro 100 Gew.-Teile Pffropfpolymer, wird das Pffropfpolymer durch Koagulation mit einer Essigsäure/Mg-Sulfat-Mischung isoliert, gewaschen und zu einem Pulver getrocknet.

                 Die SAN-Pffropfung verlief mit einer Pffropfausbeute von 89 Gew.-%.

25

                 Die Pffropfausbeute wurde bestimmt durch fraktionierende Entmischung mit den entmischenden Flüssigkeiten Dimethylformamid/Methylcyclohexan in der Ultrazentrifuge und durch Ermittlung der Mengen und der chemischen Zusammensetzung der so erhaltenen Fraktionen (siehe R. Kuhn, Makromol-Chemie  
30            177, 1525 (1976)).



Bb) Pffropfpolymerisat aus 55 Gew.-% Dienkautschuk (B.2) und 45 Gew.-% SAN-Copolymer  
(Vergleichsbeispiel)

5 In einem Reaktor werden vorgelegt:

1 500 Gew.-Teile der Emulsion B.2 und 1 030 Gew.-Teile Wasser. Nach Aufheizen auf 65°C wird eine Starterlösung aus 3 Gew.-Teilen Kaliumperoxidisulfat in 50 Gew.-Teilen Wasser eingespeist. Anschließend werden folgende zwei Lösungen innerhalb von 6 Stunden bei 65°C in den Reaktor eingespeist:

1. 442 Gew.-Teile Styrol  
172 Gew.-Teile Acrylnitril

15

2. 1 000 Gew.-Teile Wasser  
13 Gew.-Teile Na-Salz der disproportionierten Abietinsäure  
10 Gew.-Teile in-Natronlauge

20 Im Anschluß daran wird durch Nachrühren bei 65°C innerhalb von 4 Stunden auspolymerisiert. Der Monomerumsatz ist größer als 98 Gew.-%. Die Stabilisierung und Isolierung des Pffropfpolymerisats erfolgt analog Vorschrift Ba). Die SAN-Pffropfung verlief mit einer Pffropfausbeute von 55 Gew.-%. Die Bestimmung der Pffropfausbeute erfolgte wie für Ba).

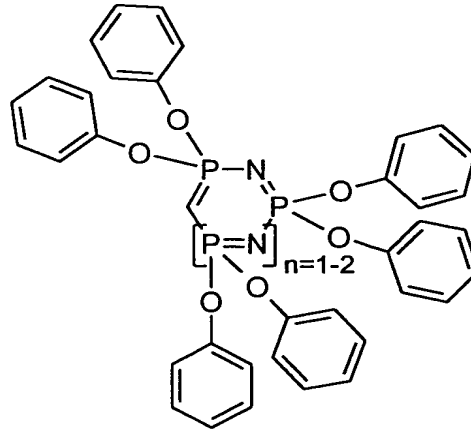
25

### Komponente C

30 Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat mit einem Styrol/Acrylnitril-Gewichtsverhältnis von 72:28 und einer Grenzviskosität von 0,55 dl/g (Messung in Dimethylformamid bei 20°C).

**Komponente D**

Phenoxyphosphazen der Formel



5 Handelsprodukt: P-3800, Fa. Nippon Sodo Co., Ltd., Japan

**Komponente E**

10 Tetrafluorethylenpolymerisat als koagulierte Mischung aus einer SAN-Pfropfpolymerisat-Emulsion gemäß o.g. Komponente B in Wasser und einer Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion in Wasser. Das Gewichtsverhältnis Pfropfpolymerisat B zum Tetrafluorethylenpolymerisat E in der Mischung ist 90 Gew.-% zu 10 Gew.-%. Die Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 60 Gew.-%, der mittlere Teilchendurchmesser liegt zwischen 0,05 und 0,5  $\mu\text{m}$ . Die SAN-Pfropfpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 34 Gew.-% und einen mittleren Latexteilchendurchmesser von  $d_{50} = 0,28 \mu\text{m}$ .

15

**Herstellung von E**

20 Die Emulsion des Tetrafluorethylenpolymerisats (Teflon 30 N der Fa. DuPont) wird mit der Emulsion des SAN-Pfropfpolymerisats B vermischt und mit 1,8 Gew.-%, bezogen auf Polymerfeststoff, phenolischer Antioxidantien stabilisiert. Bei 85 bis 95°C wird die Mischung mit einer wäßrigen Lösung von  $\text{MgSO}_4$  (Bittersalz) und Essigsäure bei pH 4 bis 5 koaguliert, filtriert und bis zur praktischen Elektrolytfreiheit ge-

waschen, anschließend durch Zentrifugation von der Hauptmenge Wasser befreit und danach bei 100°C zu einem Pulver getrocknet. Dieses Pulver kann dann mit den weiteren Komponenten in den beschriebenen Aggregaten compoundiert werden.

5 **Herstellung und Prüfung der erfindungsgemäßen Formmassen**

Das Mischen der Komponenten erfolgt auf einem 3-l-Innenknetter. Die Formkörper werden auf einer Spritzgießmaschine Typ Arburg 270 E bei 260°C hergestellt.

10 Die Bestimmung der Wärmeformbeständigkeit nach Vicat B erfolgt gemäß DIN 53 460 (ISO 306) an Stäben der Abmessung 80 x 10 x 4 mm<sup>3</sup>.

Zur Ermittlung der Bindahtfestigkeit wird die Schlagzähigkeit nach DIN 53 453 an der Bindaht von beidseitig ausgespritzten Prüfkörpern (Verarbeitungstemperatur  
15 260°C) der Dimension 170 x 10 x 4 mm gemessen.

Das Spannungsrißverhalten (ESC-Verhalten) wurde an Stäben der Abmessung 80 x 10 x 4 mm, Preßtemperatur 220°C, untersucht. Als Testmedium wurde eine Mischung aus 60 Vol.-% Toluol und 40 Vol.-% Isopropanol verwendet. Die Probekörper wurden  
20 mittels einer Kreisbogenschablone vorgedehnt (Vordehnung in Prozent) und bei Raumtemperatur im Testmedium gelagert. Das Spannungsrißverhalten wurde über die Rißbildung bzw. den Bruch in Abhängigkeit von der Vordehnung im Testmedium beurteilt.

25 Zusammensetzung und Eigenschaften sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt.

**Tabelle: Formmassen und ihre Eigenschaften**

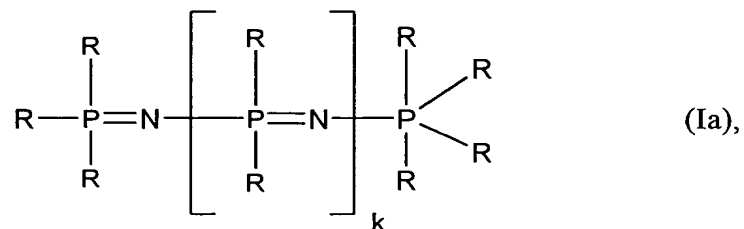
	1	2 (Vgl.)
Komponenten [Gew.-Teile]		
A	66,7	66,7
Ba	8,0	-
Bb	-	8,0
C	9,4	9,4
D	12,0	12,0
E	4,2	4,2
Eigenschaften		
$a_k$ (ISO 180/1A) [kJ/m <sup>2</sup> ]	59	48
Vicat B 120 [°C]	107	107
UL 94 V, 1,6 mm	V-O	V-O
$a_n$ Bindenaht [kJ/m <sup>2</sup> ]	16,5	12,2
ESC-Verhalten		
Bruch bei $\epsilon_x$ [%]	2,4	2,0

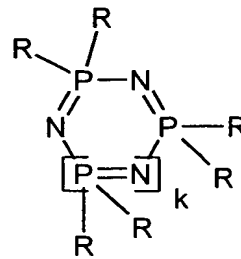
- 5 Bei Einsatz des speziellen, mittels eines Redox-Initiatorsystems hergestellten Pfropf-polymerisats in Polycarbonat-Formmassen zeigen sich in Gegenwart von Phenoxypolyphosphazenen als Flammenschutzmittel deutliche Verbesserungen der mechanischen Eigenschaften. Hohe Werte für Kerbschlagzähigkeit, Bindenahtfestigkeit sowie eine gute Spannungsrißbeständigkeit sind Voraussetzungen für einen Einsatz in dünnwandigen Gehäuseteilen.
- 10

**Patentansprüche**

## 1. Thermoplastische Formmassen enthaltend

- 5 A) 40 bis 99 Gew.-Teile aromatisches Polycarbonat und/oder Polyester-carbonat
- B) 0,5 bis 60 Gew.-Teile Pfropfpolymerisat, dadurch gekennzeichnet, daß die Pfropfpolymerisate B) aus
- 10 B.1) 5 bis 95 Gew.-% einem oder mehreren Vinylmonomeren und
- B.2) 95 bis 5 Gew.% eines oder mehrerer teilchenförmigen Dienkautschuke mit einer Glasumwandlungstemperatur  $<10^{\circ}\text{C}$ , die durch Emulsionspolymerisation hergestellt sind, wobei zur Pfropfpolymerisation ein Initiatorsystem aus einem organischen Hydroperoxid und Ascorbinsäure verwendet wird,
- 15 C) 0 bis 45 Gew.-Teile mindestens eines thermoplastischen Polymers ausgewählt aus der Gruppe der thermoplastischen Vinyl(co)polymerisate und Polyalkylenterephthalate,
- 20 D) 0,1 bis 50 Gew.-Teile mindestens einer Komponente, ausgewählt aus der Gruppe der Phosphazene der Formeln





(Ib),

worin

R jeweils gleich oder verschieden ist und für Amino, jeweils gegebenenfalls halogeniertes C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkoxy, jeweils gegebenenfalls durch Alkyl und/oder Halogen substituiertes C<sub>5</sub>- bis C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>20</sub>-Aryl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>20</sub>-Aryloxy oder C<sub>7</sub>- bis C<sub>12</sub>-Aralkyl, steht,

k für 0 oder eine Zahl von 1 bis 15 steht,

E) 0 bis 5 Gew.-Teile fluoriertes Polyolefin.

2. Formmassen gemäß Anspruch 1, enthaltend

60 bis 98,5 Gew.-Teile A),

1 bis 40 Gew.-Teile B),

0 bis 30 Gew.-Teile C),

2 bis 35 Gew.-Teile D),

0,1 bis 1 Gew.-Teile E).

3. Formmassen gemäß Anspruch 1 und 2, enthaltend 2 bis 25 Gew.-Teile C).

4. Formmassen gemäß der Ansprüche 1 bis 3, enthaltend 5 bis 25 Gew.-Teile D).

5. Formmassen gemäß der vorhergehenden Ansprüche, wobei Vinylmonomere B.1 Gemische aus

- 5 B.1.1 50 bis 99 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten und/oder Methacrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylester und
- 5 B.1.2 1 bis 50 Gew.-Teilen Vinylcyanide und/oder (Meth)Acrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylester und/oder Derivate ungesättigter Carbonsäuren.
- 10 6. Formmassen gemäß der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Pfropfgrundlage ausgewählt ist aus Dienkautschuken oder Gemische von Dienkautschuken oder Copolymerisate von Dienkautschuken oder deren Gemischen mit weiteren copolymerisierbaren Monomeren.
- 15 7. Formmassen gemäß der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Pfropfgrundlage ein Polybutadienkautschuk ist.
- 18 8. Formmassen gemäß der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Pfropfausbeute bei der Polymerisation >60 Gew.-% ist.
- 20 9. Formmassen gemäß der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Pfropfausbeute >75 Gew.-% ist.
- 22 10. Formmassen gemäß der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Pfropfausbeute >85 Gew.-% ist.
- 25 11. Formmassen gemäß der vorhergehenden Ansprüche, wobei als Hydroperoxide Cumolhydroperoxid, tert.-Butylhydroperoxid und/oder Wasserstoffperoxid verwendet werden.
- 30 12. Formmassen gemäß der vorhergehenden Ansprüche, wobei Komponente D) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Propoxyphosphazen, Phenoxyphosphazen, Methylphenoxyphosphazen, Aminophosphazen und Fluoralkylphosphazene.

5

13. Formmassen gemäß der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend wenigstens ein Additiv ausgewählt aus der Gruppe der Gleit- und Entformungsmittel, Nukleiermittel, Antistatika, Stabilisatoren, Farbstoffe und Pigmente.

10

14. Formmassen gemäß der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend weitere Flammschutzmittel, welche verschieden sind von Komponente D).

15. Verfahren zur Herstellung von Formmassen gemäß Anspruch 1, wobei die Komponenten A) bis E) und gegebenenfalls weiteren Zusätzen vermischt und schmelzcompoundiert werden.

15

16. Verwendung der Formmassen gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Formkörpern.

17. Formkörper, hergestellt aus Formmassen gemäß der Ansprüche 1 bis 15.

18. Gehäuseteile gemäß Anspruch 17.



**Flammwidrige Polycarbonat/ABS-Formmassen**

**Z u s a m m e n f a s s u n g**

Die vorliegende Erfindung betrifft thermoplastische Polycarbonat-Formmassen, die Phosphazene und spezielle, mittels Redox-Initiatorsystemen hergestellte Pfropfpolymerisate enthalten und sich durch wesentlich verbesserte mechanische Eigenschaften auszeichnen.

